

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4043784号
(P4043784)

(45) 発行日 平成20年2月6日(2008.2.6)

(24) 登録日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int.Cl.	F 1
B 05 D 7/24	(2006.01) B 05 D 7/24 302 Y
B 05 D 7/14	(2006.01) B 05 D 7/14 A
B 32 B 15/04	(2006.01) B 32 B 15/04 Z
C 09 D 183/07	(2006.01) C 09 D 183/07
C 09 D 183/08	(2006.01) C 09 D 183/08

請求項の数 26 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-510596 (P2001-510596)
(86) (22) 出願日	平成12年7月17日 (2000.7.17)
(65) 公表番号	特表2003-504200 (P2003-504200A)
(43) 公表日	平成15年2月4日 (2003.2.4)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2000/006794
(87) 國際公開番号	W02001/005520
(87) 國際公開日	平成13年1月25日 (2001.1.25)
審査請求日	平成16年7月16日 (2004.7.16)
(31) 優先権主張番号	09/356,926
(32) 優先日	平成11年7月19日 (1999.7.19)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	500584860 ユニバーシティ オブ シンシナティ アメリカ合衆国 45267-0829 オハイオ州 シンシナティ フェリー ホ ール ジー-07
(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和
(72) 発明者	バン オーイジ, ウィム ジェイ. アメリカ合衆国, オハイオ 45014- 0012, フェアフィールド, アンデイ ル ドライブ 154

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】混合シランコーティング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属表面を処理する方法であって、次の工程すなわち

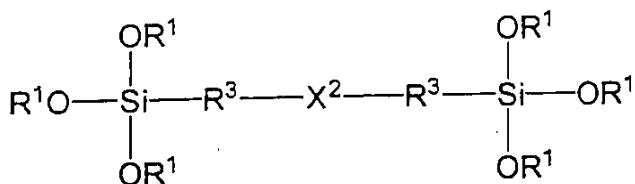
(a) 金属表面を与える (providing)、そして

(b) 少なくとも 1 種のビニルシランおよび少なくとも 1 種のビス - シリルアミノシランを有するシラン溶液であって、該少なくとも 1 種のビニルシランおよび該少なくとも 1 種のビス - シリルアミノシランが少なくとも部分的に加水分解されている該シラン溶液を該金属表面に適用する (applying) 工程を含み、

前記ビス - シリルアミノシランが、下記式 (1) :

【化 1】

10



20

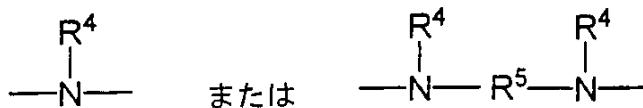
〔ここで、

- 各 R^1 は、個々に、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルおよび $C_2 \sim C_{24}$ アシルからなる群から選択され、

- 各 R^3 は、個々に、置換脂肪族基、未置換脂肪族基、置換芳香族基および未置換芳香族基からなる群から選択され、

- X^2 は、

【化2】



10

のいずれかであり、

- 各 R^4 は、個々に、水素、置換および未置換脂肪族基、並びに置換および未置換芳香族基からなる群から選択され、そして

- R^5 は、置換および未置換脂肪族基、並びに置換および未置換芳香族基からなる群から選択される)

で示される化合物であり、かつ

20

シラン溶液中のビス - シリルアミノシランの総濃度に対するビニルシランの総濃度の比率（容量による）が少なくとも 4 である、上記方法。

【請求項2】

金属表面が、鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネシウム、マグネシウム合金、銅、銅合金、スズおよびスズ合金からなる群から選択される、請求項1の方法。

【請求項3】

金属表面が、

- 亜鉛含有コーティングを有する金属表面、

- 亜鉛、および

- 亜鉛合金

30

からなる群から選択される、請求項1の方法。

【請求項4】

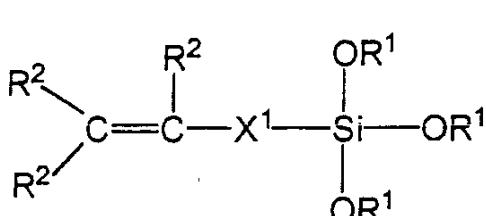
ビニルシランが三置換シリル基を有し、しかもそれらの置換基が、個々に、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシおよびアシルオキシからなる群から選択される、請求項1～3 のいずれかの方法。

【請求項5】

ビニルシランが、下記式(2)：

【化3】

40



〔ここで、

50

- 各 R^1 は、個々に、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキルおよび $C_2 \sim C_{24}$ アシルからなる群から選択され、

- X^1 は、 $C-Si$ 結合、置換脂肪族基、未置換脂肪族基、置換芳香族基および未置換芳香族基からなる群から選択され、そして

- 各 R^2 は、個々に、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、少なくとも 1 個のアミノ基で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルケニル、少なくとも 1 個のアミノ基で置換された $C_1 \sim C_6$ アルケニル、アリーレンおよびアルキルアリーレンからなる群から選択される] で示される化合物を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかの方法。

【請求項 6】

式 (2) の各 R^1 が、個々に、水素、エチル、メチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルおよびアセチルからなる群から選択される、請求項 5 の方法。 10

【請求項 7】

式 (2) の X^1 が、 $C-Si$ 結合、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン、 $C_1 \sim C_6$ アルケニレン、少なくとも 1 個のアミノ基で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキレン、少なくとも 1 個のアミノ基で置換された $C_1 \sim C_6$ アルケニレン、アリーレン、およびアルキルアリーレンからなる群から選択される、請求項 5 または 6 の方法。

【請求項 8】

式 (2) の各 R^2 が、個々に、水素、エチル、メチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルおよびアセチルからなる群から選択される、請求項 5、6 または 7 の方法。 20

【請求項 9】

式 (1) の各 R^1 が、個々に、水素、エチル、メチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルおよびアセチルからなる群から選択される、請求項 1 ~ 8 のいずれかの方法。

【請求項 10】

式 (1) の各 R^3 が、個々に、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキレン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルケニレン、アリーレン、およびアルキルアリーレンからなる群から選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれかの方法。

【請求項 11】

式 (1) の各 R^4 が、個々に、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキルおよび $C_1 \sim C_6$ アルケニルからなる群から選択される、請求項 1 ~ 10 のいずれかの方法。 30

【請求項 12】

式 (1) の R^5 が、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキレン、 $C_1 \sim C_{10}$ アルケニレン、アリーレン、およびアルキルアリーレンからなる群から選択される、請求項 1 ~ 11 のいずれかの方法。

【請求項 13】

ビス-シリルアミノシランが、ビス-(トリメトキシシリルプロピル)アミン、ビス-(トリエトキシシリルプロピル)アミンおよびビス-(トリエトキシシリルプロピル)エチレンジアミンからなる群から選択される、請求項 1 ~ 12 のいずれかの方法。

【請求項 14】

ビニルシランが、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリイソブトキシシラン、ビニルアセトキシシラン、ビニルトリイソブトキシシラン、ビニルブチルトリメトキシシラン、ビニルメチルトリメトキシシラン、ビニルエチルトリメトキシシラン、ビニルプロピルトリメトキシシラン、ビニルブチルトリエトキシシランおよびビニルプロピルトリエトキシシランからなる群から選択される、請求項 1 ~ 13 のいずれかの方法。 40

【請求項 15】

シラン溶液が金属表面に適用された後の金属表面を乾燥し、そしてその後この金属表面をペイント、接着剤およびゴムからなる群から選択されたポリマーで被覆する工程を更に 50

含む、請求項 1 ~ 14 のいずれかの方法。

【請求項 16】

金属表面が、溶融亜鉛メッキ鋼板、亜鉛板、アルミニウム板または鋼板から選択される、請求項 1 ~ 15 のいずれかの方法。

【請求項 17】

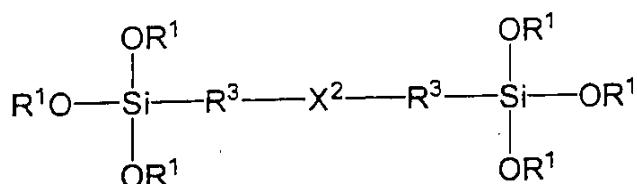
ビニルシランとビス - シリルアミノシランの組合せが、ビニルトリアセトキシシランとビス - (トリメトキシシリルプロピル)アミン、ビニルトリアセトキシシランとビス - (トリエトキシシリルプロピル)アミン、ビニルトリメトキシシランとビス - (トリエトキシシリルプロピル)アミン、ビニルトリエトキシシランとビス - (トリエトキシシリルプロピル)アミン、およびビニルトリエトキシシランとビス - (トリメトキシシリルプロピル)アミンからなる群から選択される、請求項 1 ~ 16 のいずれかの方法。 10

【請求項 18】

少なくとも 1 種のビニルシランおよび少なくとも 1 種のビス - シリルアミノシランを含む組成物であって、

前記ビス - シリルアミノシランが、下記式 (1) :

【化 4】



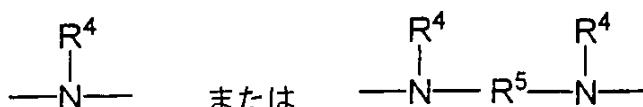
〔ここで、

- 各 R^1 は、個々に、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ アルキルおよび $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ アシルからなる群から選択され、

- 各 R^3 は、個々に、置換脂肪族基、未置換脂肪族基、置換芳香族基および未置換芳香族基からなる群から選択され、

- X^2 は、

【化 5】



30

40

のいずれかであり、

- 各 R^4 は、個々に、水素、置換および未置換脂肪族基、並びに置換および未置換芳香族基からなる群から選択され、そして

- R^5 は、置換および未置換脂肪族基、並びに置換および未置換芳香族基からなる群から選択される]

で示される化合物であり、かつ

組成物中のビス - シリルアミノシランの総濃度に対するビニルシランの総濃度の比率(容量による)が少なくとも 4 である、組成物。

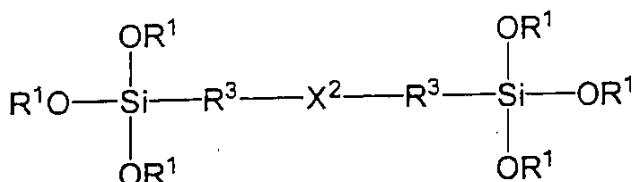
【請求項 19】

50

少なくとも 1 種のビニルシランおよび少なくとも 1 種のビス - シリルアミノシランを含む水溶液組成物であって、該少なくとも 1 種のビニルシランおよび該少なくとも 1 種のビス - シリルアミノシランが少なくとも部分的に加水分解されており、

前記ビス - シリルアミノシランが、下記式 (1) :

【化 6】



10

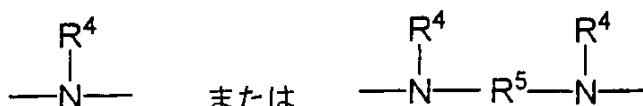
〔ここで、

- 各 R^1 は、個々に、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{24}$ アルキルおよび $\text{C}_2 \sim \text{C}_{24}$ アシルからなる群から選択され、

- 各 R^3 は、個々に、置換脂肪族基、未置換脂肪族基、置換芳香族基および未置換芳香族基からなる群から選択され、

- X^2 は、

【化 7】



20

のいずれかであり、

30

- 各 R^4 は、個々に、水素、置換および未置換脂肪族基、並びに置換および未置換芳香族基からなる群から選択され、そして

- R^5 は、置換および未置換脂肪族基、並びに置換および未置換芳香族基からなる群から選択される]

で示される化合物であり、

組成物中のビス - シリルアミノシランの総濃度に対するビニルシランの総濃度の比率(容量による)が少なくとも 4 である、上記水溶液組成物。

【請求項 20】

請求項 4 ~ 8 項および第 14 項のいずれかに定められたビニルシランおよび請求項 9 ~ 13 項のいずれかに定められたビス - シリルアミノシランを含む、請求項 18 または 19 の組成物。

40

【請求項 21】

溶液中のビス - シリルアミノシランの総濃度(容量による)が 0.1 % と 5 % の間にあり、そして溶液中のビニルシランの総濃度(容量による)が少なくとも 1 % である、請求項 19 または 20 の組成物。

【請求項 22】

溶液中のビス - シリルアミノシランの総濃度が 0.75 % と 3 % の間にあり、そして溶液中のビニルシランの総濃度が少なくとも 3 % である請求項 21 の組成物。

【請求項 23】

ビニルシランとビス - シリルアミノシランの組合せが、ビニルトリニアセトキシシラン

50

とビス - (トリメトキシシリルプロピル)アミン、ビニルトリアセトキシシランとビス - (トリエトキシシリルプロピル)アミン、ビニルトリメトキシシランとビス - (トリエトキシシリルプロピル)アミン、ビニルトリエトキシシランとビス - (トリエトキシシリルプロピル)アミン、およびビニルトリエトキシシランとビス - (トリメトキシシリルプロピル)アミンからなる群から選択される、請求項 18 ~ 22 のいずれかの組成物。

【請求項 24】

シラン被覆金属表面であって、

(a) 鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネシウム、マグネシウム合金、銅、銅合金、スズおよびスズ合金からなる群から選択された金属表面、および

(b) 少なくとも 1 種のビニルシランおよび少なくとも 1 種のビス - シリルアミノシランを含むシラン溶液から形成されかつ該金属表面に結合されたシランコーティングを含み、

前記シラン溶液が請求項 19 ~ 23 のいずれかの組成物である、シラン被覆金属表面。

【請求項 25】

金属表面が、溶融亜鉛メッキ鋼板、亜鉛板、鋼板およびアルミニウム板から選択される、請求項 24 の金属表面。

【請求項 26】

請求項 1 ~ 17 のいずれかの方法により作製されたシラン被覆金属表面。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

発明の分野

本発明は、金属用シランコーティングに関する。一層特に、本発明は、ビニルシランおよびビス - シリルアミノシランを含みそして腐蝕を防止するために特に有用であるコーティングを提供する。このようなコーティングを適用するための溶液、並びに金属表面を処理する方法もまた提供される。

【0002】

関連技術の記載

たいていの金属は、種々のタイプの錆の形成を含めて、腐蝕感受性である。このような腐蝕は、このような金属の品質並びにそれらから作製された製品の品質に有意的に影響を及ぼす。錆および同様なものはしばしば除去することができるが、このような工程は、コストがかかり、また金属の強度を更に弱め得る。加えて、ペイント、接着剤またはゴムのようなポリマーコーティングが金属に適用される場合、腐蝕は、ポリマーコーティングと金属の間の付着力の損失を引き起こし得る。

【0003】

例として、亜鉛メッキ鋼板のような金属被覆鋼板は、自動車、建設および家電業界を含めて、多くの業界において用いられている。たいていの場合、亜鉛メッキ鋼板は、耐久性で審美上心地よい製品を達成するために、塗装されまたはそうでなければポリマー層で被覆される。しかしながら、亜鉛メッキ鋼板特に溶融亜鉛メッキ鋼板は、しばしば、貯蔵および出荷中において「白錆」を発現する。

【0004】

白錆（「湿性貯蔵染み」とも呼ばれる）は、典型的には、亜鉛コーティングと反応するところの、亜鉛メッキ鋼板の表面における結露により引き起こされる。GALVALUME（登録商標）のような製品に関して、湿性貯蔵染みは、黒色（「黒錆」）である。白錆（黒錆も同様）は、審美上魅力に欠け、また亜鉛メッキ鋼板の、ポリマーで塗装またはそうでなければ被覆される能力を損ねる。かくして、このような被覆に先立って、亜鉛メッキ鋼板の表面は、白錆を除去しそしてポリマー層の下におけるその再形成を防止するために、予備処理されねばならない。出荷および貯蔵中の白錆の形成を防止するためのみならず、ポリマ

10

20

30

40

50

一コーティング(たとえば、ペイント)の下の白錆の形成を防止するために、種々の方法が現在用いられている。

【0005】

貯蔵および出荷中の溶融亜鉛メッキ鋼板における白錆を防止するために、該鋼板の表面は、しばしば、該鋼板の表面上に薄いクロム酸塩膜を形成することにより不動態化される。このようなクロム酸塩コーティングは確かに白錆の形成に対する抵抗性を与えるが、クロムは、高毒性でありそして環境上望ましくない。ペイント付着性を改善し並びに腐蝕保護を与えるために、クロム酸塩すすぎ液と共にリン酸塩化成コーティングを用いることも知られている。クロム酸塩すすぎ液はリン酸塩コーティング中の細孔を覆い、それにより耐腐蝕性および付着性能を改善する、と信じられる。しかしながら、やはりまた、クロム酸塩の使用を全く排除することが高度に望ましい。しかしながら、残念なことに、リン酸塩化成コーティングは、一般に、クロム酸塩すすぎ液なしではあまり有効でない。

【0006】

最近、クロム酸塩の使用を排除するための種々の技法が提案されている。これらは、亜鉛メッキ鋼板を無機ケイ酸塩で被覆しそしてその後ケイ酸塩コーティングを有機官能性シランで処理することを含む(米国特許第5,108,793号)。米国特許第5,292,549号は、有機シランおよび架橋剤を含有する溶液での金属被覆鋼板のすすぎを教示する。

米国特許第5,759,629号は、少なくとも1種の加水分解ビニルシランを含有する溶液の金属板への適用により、金属板の腐蝕を防止する方法を開示する。

WO99/14399は、有機官能性シランおよび非有機官能性シランの所要表面への適用による、種々の金属へのゴムの付着を開示する。有機官能性シランは好ましくはビニルトリアルコキシシランであると共に、非有機官能性シランは好ましくはアルコキシリ化置換アルキルシランからなる。

WO99/20705は、処理溶液を金属基体の表面に適用することにより金属基体を腐蝕から保護する方法において、該処理溶液が部分的に加水分解されたアミノシランおよびフッ素含有無機化合物を含む上記方法を開示する。

WO00/46312は、永続的耐腐蝕性を与えるために金属基体を処理する方法を開示する。該方法は、1種またはそれ以上の多シリル官能性シランと混合した1種またはそれ以上のビニルシランを含有する溶液を金属基体に適用してコーティングを形成させることを含む。

亜鉛メッキ鋼板における白錆の形成を防止する並びに他のタイプの金属における腐蝕を防止するための種々の他の技法もまた提案されている。しかしながら、これらの提案された技法の多くは、効果がないか、あるいは時間のかかるエネルギー非効率的多工程法を必要とする。かくして、金属の表面における腐蝕を防止するための単純で低コストの技法に対するニーズがある。

【0007】

発明の要約

本発明の目的は、特に腐蝕を防止するための、金属表面の処理方法を提供することである。

【0008】

本発明の目的はまた、付着性を改善するための金属表面の処理方法を提供することである。

【0009】

本発明の別の目的は、金属表面、たとえば銅、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネシウム、マグネシウム合金、銅、銅合金、スズおよびスズ合金、特に亜鉛、亜鉛合金、および亜鉛含有コーティングを有する他の金属の表面の腐蝕を防止するのに有用な処理溶液を提供することである。

【0010】

本発明の更に別の目的は、改善された耐腐蝕性を有する金属表面を提供することである。

10

20

30

40

50

【0011】

前記の目的は、本発明の一つの観点によれば、金属表面を処理する方法であって、次の工程すなわち

(a) 金属表面を与え、そして

(b) 少なくとも1種のビニルシランおよび少なくとも1種のビス・シリルアミノシランを有するシラン溶液であって、該少なくとも1種のビニルシランおよび該少なくとも1種のビス・シリルアミノシランが少なくとも部分的に加水分解されている該シラン溶液を該金属表面に適用する

工程を含む上記方法により達成することができる。

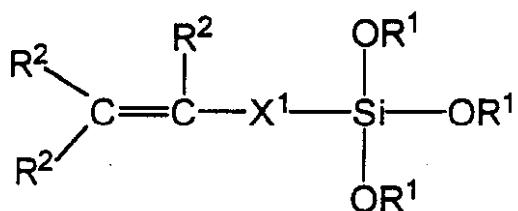
【0012】

10

ビニルシランは、三置換シリル基を有することができ、しかしてそれらの置換基は、個々に、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシおよびアシルオキシからなる群から選択される。好ましくは、ビニルシランは、

【0013】

【化4】



20

【0014】

〔ここで、

- 各R¹は、個々に、水素、C₁～C₂₄アルキルおよびC₂～C₂₄アシルからなる群から選択され、

- X¹は、C-Si結合、置換脂肪族基、未置換脂肪族基、置換芳香族基および未置換芳香族基からなる群から選択され、そして

- 各R²は、個々に、水素、C₁～C₆アルキル、少なくとも1個のアミノ基で置換されたC₁～C₆アルキル、C₁～C₆アルケニル、少なくとも1個のアミノ基で置換されたC₁～C₆アルケニル、アリーレンおよびアルキルアリーレンからなる群から選択される〕からなる。

【0015】

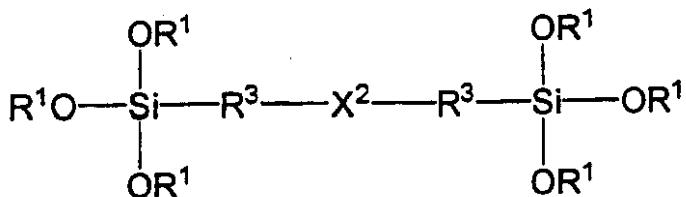
30

ビス・シリルアミノシランは、2個の三置換シリル基を有するアミノシランからなり得、しかしてそれらの置換基は、個々に、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシおよびアシルオキシからなる群から選択される。好ましくは、ビス・シリルアミノシランは、

【0016】

40

【化5】



50

【0017】

〔ここで、

- 各R¹は、個々に、水素、C₁～C₂₄アルキルおよびC₂～C₂₄アシルからなる群から選択され、

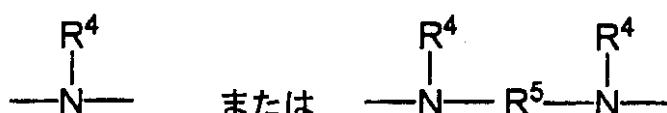
- 各R³は、個々に、置換脂肪族基、未置換脂肪族基、置換芳香族基および未置換芳香族基からなる群から選択され、そして

- X²は、

【0018】

【化6】

10



【0019】

のいずれかであり、

- 各R⁴は、個々に、水素、置換および未置換脂肪族基、並びに置換および未置換芳香族基からなる群から選択され、そして

- R⁵は、置換および未置換脂肪族基、並びに置換および未置換芳香族基からなる群から選択される】

からなる。

【0020】

本発明はまた、少なくとも1種のビニルシランおよび少なくとも1種のビス・シリルアミノシランを含む溶液（好ましくは、水性）であって、該少なくとも1種のビニルシランおよび該少なくとも1種のビス・シリルアミノシランが少なくとも部分的に加水分解される上記溶液を提供する。改善された耐腐蝕性を有する金属表面もまた提供される。

【0021】

好ましい具体的な詳細な記載

30

金属特に亜鉛メッキ鋼板の腐蝕が、1種またはそれ以上の加水分解ビニルシランを含有する処理溶液を該金属に適用することにより防止することができる、ということを出願人は以前に見出した（米国特許第5,759,629号（参考としてここに合体される）参照）。生じたビニルシランコーティングにより与えられる腐蝕保護は慣用のクロム酸塩を基剤とした処理よりも驚くほど優れており、またクロム酸塩の廃棄問題を回避したが、米国特許第5,759,629号のビニルシラン溶液は、限られた貯蔵安定性を有する。加えて、この特許に開示された方法は60および85%相対湿度（「RT」）における湿度調節室において試験される場合優秀な腐蝕防止を与えるが、腐蝕防止の有益性は、40および100%RHにおける湿度調節室において減じられる。ビニルシラン溶液への1種またはそれ以上のビス・シリルアミノシランの添加が該溶液の貯蔵安定性を有意的に改善するのみならず、該溶液により与えられる腐蝕保護（特に、40および100%RTにて遂行される試験において）も有意的に改善する、ということを出願人は今般見出した。

40

【0022】

本発明の溶液および方法は、鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、亜鉛、亜鉛合金、マグネシウム、マグネシウム合金、銅、銅合金、スズおよびスズ合金を含めて、種々の金属に対して用いられ得る。特に、本方法は、亜鉛、亜鉛合金、および亜鉛含有コーティングを有する金属に対して特に有用ある。たとえば、本発明の処理溶液および方法は、亜鉛メッキ鋼板（特に、溶融亜鉛メッキ鋼板）、GALVALUME（登録商標）（たとえばBethlehem Corpにより製造および販売されているところの、55%Al/43.4%Zn/1.6%Si合金被覆鋼板）、GALFAN（登録商標）（ウエストバージニア州ウェアントのWeirto

50

n Steel Corp. により製造および販売されている 5 % Al / 95 % Zn 合金被覆鋼板)、ガルバニール(焼きなましされた溶融亜鉛メッキ鋼板)および同様なタイプの被覆鋼板のような、亜鉛含有コーティングを有する鋼板の腐蝕を防止するのに有用である。亜鉛および亜鉛合金もまた、本発明の処理溶液および方法の適用に特に応じ得る。例示的な亜鉛および亜鉛合金材料は、チタン-亜鉛(非常に少量のチタンが添加された亜鉛)、亜鉛-ニッケル合金(典型的には、約 5 %ないし約 13 %のニッケル含有率)および亜鉛-コバルト合金(典型的には、約 1 %コバルト)を包含する。

【0023】

本発明の溶液は、最終使用者への出荷に先立って金属に適用されそして出荷および貯蔵中腐蝕保護(白錆のような湿性貯蔵染みの防止を含めて)を与える。ペイントまたは他のポリマーコーティングが所望される場合、最終使用者は、本発明により付与されたシランコーティングの上に直接的にペイントまたはポリマー(たとえば、接着剤、プラスチックまたはゴムコーティングのような)を単に適用し得る。本発明のシランコーティングは、ペイントなしでさえ優秀な腐蝕保護を与えるのみならず、ペイント、ゴムまたは他のポリマー層の優れた付着性も与える。かくして、現在用いられている処理技法の多くと異なり、本発明のシランコーティングは、塗装(またはゴムのような他のタイプのポリマーコーティングの適用)に先立って除去される必要はない。

【0024】

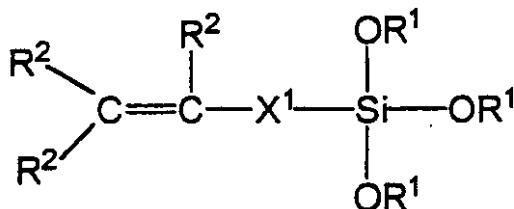
本発明の溶液は、1種またはそれ以上のビニルシランと1種またはそれ以上のビス-シリルアミノシランの混合物を含み、そしてケイ酸塩の使用または添加を必要としない。処理溶液中のシランは、少なくとも部分的に加水分解されるべきであり、そして好ましくは実質的に完全に加水分解される。該溶液は、好ましくは水性であり、そして随意に、必要に応じて1種またはそれ以上の相溶性溶媒(エタノール、メタノール、プロパノールまたはイソプロパノールのような)を含み得る。シラン混合物の適用 pH は、一般に決定的でない。用語「適用 pH」は、金属表面に適用される時のシラン溶液の pH を指し、そして溶液の製造中の pH と同じでも異なっていてもよい。決定的でないが、約 4 と約 10 の間の適用 pH が好ましく、そして pH は1種またはそれ以上の酸好ましくは酢酸、ギ酸、プロピオン酸またはイソプロピオン酸のような有機酸の添加により調整することができる。水酸化ナトリウム(または他の適合し得る塩基)は、処理溶液の pH を上げるために、必要なら用いられ得る。

【0025】

本発明において用いられ得る好ましいビニルシランは各々、1個の三置換シリル基を有し、しかしてそれらの置換基は、個々に、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシおよびアシルオキシからなる群から選択される。かくして、これらのビニルシランは、一般式

【0026】

【化7】



【0027】

[ここで、各 R¹ は、水素、C₁ ~ C₂₄ アルキル(好ましくは、C₁ ~ C₆ アルキル)および C₂ ~ C₂₄ アシル(好ましくは、C₂ ~ C₄ アシル)からなる群から選択される]を有する。各 R¹ は同じでも異なっていてもよいが、しかしビニルシランは、非水素 R¹ 基の少なくとも一部(好ましくは、すべてまたは実質的にすべて)が水素原子により置き換

10

20

30

40

50

えられるように、処理溶液中で加水分解される。好ましくは、各 R^1 は、個々に、水素、エチル、メチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルおよびアセチルからなる群から選択される。

【0028】

X^1 は、結合（特定的には、C-Si結合）、置換もしくは未置換脂肪族基、または置換もしくは未置換芳香族基であり得る。好ましくは、 X^1 は、結合、 $C_1 \sim C_6$ アルキレン、 $C_1 \sim C_6$ アルケニレン、少なくとも1個のアミノ基で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキレン、少なくとも1個のアミノ基で置換された $C_1 \sim C_6$ アルケニレン、アリーレン、およびアルキルアリーレンからなる群から選択される。一層好ましくは、 X^1 は、結合および $C_1 \sim C_6$ アルキレンからなる群から選択される。

10

【0029】

各 R^2 は、個々に、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、少なくとも1個のアミノ基で置換された $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルケニル、少なくとも1個のアミノ基で置換された $C_1 \sim C_6$ アルケニル、アリーレン、およびアルキルアリーレンからなる群から選択される。各 R^2 は、同じでも異なっていてもよい。好ましくは、各 R^2 は、個々に、水素、エチル、メチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルおよびアセチルからなる群から選択される。

【0030】

処理溶液を製造するために用いられる特に好ましいビニルシランは、各 R^2 が水素であり、 X^1 がアルキレン（特に、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキレン）であり、そして各 R^1 が上記に記載されたとおりである上記の構造を有するものを包含する。例示的ビニルシランは、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリプトキシシラン、ビニルトリイソブトキシシラン、ビニルアセトキシシラン、ビニルトリイソブトキシシラン、ビニルブチルトリメトキシシラン、ビニルメチルトリメトキシシラン、ビニルエチルトリメトキシシラン、ビニルプロピルトリメトキシシラン、ビニルブチルトリエトキシシランおよびビニルプロピルトリエトキシシランを包含する。ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランおよびビニルトリアセトキシシランが最も好ましい。

20

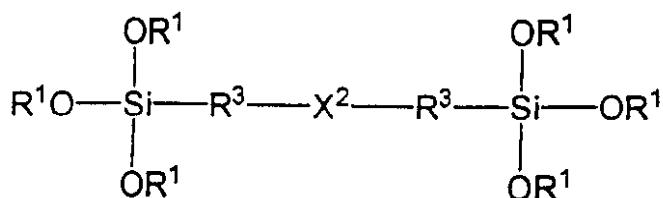
【0031】

本発明において用いられ得る好ましいビス-シリルアミノシランは、2個の三置換シリル基を有し、しかしてそれらの置換基は、個々に、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシおよびアシルオキシからなる群から選択される。かくして、これらのビス-シリルアミノシランは、一般構造

30

【0032】

【化8】



40

【0033】

[ここで、各 R^1 は、前記に記載されたとおりである]

を有する。やはりまた、アミノシランは、非水素 R^1 基の少なくとも一部（好ましくは、すべてまたは実質的にすべて）が水素原子により置き換えられるように、処理溶液中で加水分解される。

【0034】

50

アミノシランにおける各 R³は、置換もしくは未置換脂肪族基または置換もしくは未置換芳香族基であり得、また各 R³は、同じでも異なっていてもよい。好ましくは、各 R³は、C₁～C₁₀アルキレン、C₁～C₁₀アルケニレン、アリーレン、およびアルキルアリーレンからなる群から選択される。一層好ましくは、R³は、C₁～C₁₀アルキレン（特に、プロピレン）である。

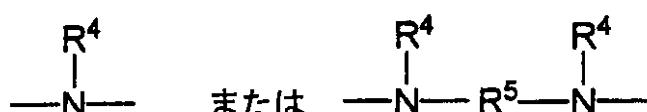
【0035】

X²は、

【0036】

【化9】

10



【0037】

（ここで、各 R⁴は、水素、置換もしくは未置換脂肪族基または置換もしくは未置換芳香族基であり得、また各 R⁴は、同じでも異なっていてもよい）

であり得る。好ましくは、各 R⁴は、水素、C₁～C₆アルキルおよびC₁～C₆アルケニルからなる群から選択される。一層好ましくは、各 R⁴は、水素原子である。

20

【0038】

最後に、アミノシランにおける R⁵は、置換もしくは未置換脂肪族基、または置換もしくは未置換芳香族基であり得る。好ましくは、R⁵は、C₁～C₁₀アルキレン、C₁～C₁₀アルケニレン、アリーレン、およびアルキルアリーレンからなる群から選択される。一層好ましくは、R⁵は、C₁～C₁₀アルキレン（特に、エチレン）である。

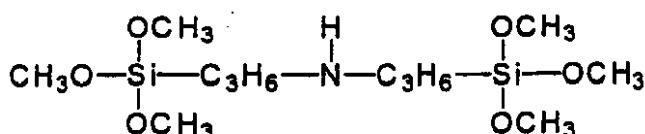
【0039】

本発明において用いられ得る特に好ましいビス・シリルアミノシランは、ビス・（トリメトキシシリルプロピル）アミン（Witcoにより商品名 A-1170 下で販売されている）

30

【0040】

【化10】



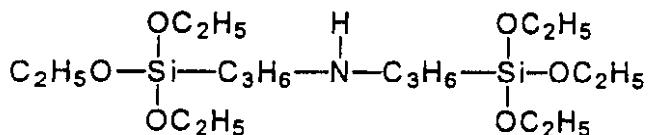
40

【0041】

ビス・（トリエトキシシリルプロピル）アミン

【0042】

【化11】



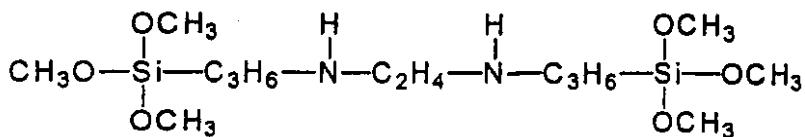
【0043】

およびビス - (トリエトキシシリルプロピル) エチレンジアミン

10

【0044】

【化12】



20

【0045】

を包含する。

【0046】

ビニルシランとビス - シリルアミノシランの特に好ましい組合せは、
 ビニルトリアセトキシシランとビス - (トリメトキシシリルプロピル) アミン、
 ビニルトリアセトキシシランとビス - (トリエトキシシリルプロピル) アミン、
 ビニルトリメトキシシランとビス - (トリエトキシシリルプロピル) アミン、
 ビニルトリエトキシシランとビス - (トリエトキシシリルプロピル) アミン、
 ビニルトリメトキシシランとビス - (トリメトキシリルプロピル) アミン、および
 ビニルトリエトキシシランとビス - (トリメトキシリルプロピル) アミン

30

である。

【0047】

上記に記載されたように、本発明の溶液中のビニルシランおよびアミノシランは、金属表面に対するおよび互いに対するシランの結合を容易にするために、少なくとも部分的に好ましくは実質的に完全に加水分解される。加水分解中、-OR¹基は、ヒドロキシリル基により置き換えられる。シランの加水分解は、たとえば、単にシランを水中で混合しそして随意にシランの溶解性および溶液の安定性を改善するために溶媒(アルコールのような)を含めることにより達成することができる。その代わりに、シランが最初に溶媒中に溶解され、そして加水分解を成し遂げるために水が次いで添加することができる。シランの加水分解を促進させ並びに加水分解中のシランの縮合を回避するために、pHは、約7未満一層好ましくは約4と約6の間更に一層好ましくは約4.5と約5.0の間に維持することができる。しかしながら、前記に記載されたように、溶液の製造中の好ましいpH範囲は、適用pHと混同されるべきでない。pHは、たとえば、前記に記載されたように、適合し得る有機酸の添加により調整することができる。あるシランは、水のみと混合される場合酸性pHを与え、そしてこれらのシランについては、pH調整はシランの加水分解を促進するためには必要とされ得ない。

40

【0048】

アシルオキシシランが用いられる場合(たとえば、ビニルトリアセトキシシラン)、アシルオキシシランの加水分解は、有機酸の生成をもたらすことになる。たとえばビニルトリアセトキシシランが用いられる場合、酢酸が生成される。このことは酸性溶液をもたらす

50

ことになり、そして pH 調整用の酸はほとんどまたは全く添加される必要がない。pH がシランの縮合反応を促進するレベルまで降下しないようにするために、ビス・シリルアミノシランが添加することができる。これは塩基性化合物であるので、それは溶液の pH の均衡を保つよう作用する。その代わりにまたは加えて、更なる pH 調整剤が、処理溶液の pH を好ましい範囲に維持するために添加することができる。

【0049】

ここにおいて論じられている並びに請求の範囲に記載されている種々のシラン濃度はすべて、処理溶液を製造するために用いられる未加水分解シラン（すなわち、加水分解の前の）の量（容量による）と処理溶液の成分（すなわち、ビニルシラン、アミノシラン、水、随意的溶媒および随意的 pH 調整剤）の総容量の間の比率により定められている、ということが留意されるべきである。ビニルシランの場合、ここにおける濃度は（別段特記されていなければ）、多種のビニルシランが随意に存在し得るので、用いられる未加水分解ビニルシランの総量を指す。ここにおけるアミノシラン濃度は、同じように定められている。

10

【0050】

処理溶液中の加水分解シランの濃度について、有益な結果が、広範囲のシランの濃度および比率にわたって得られる。しかしながら、該溶液は容量により少なくとも約 1% のビニルシラン一層好ましくは容量により少なくとも約 3% のビニルシランを有することが好ましい。より低いビニルシラン濃度は、一般に、より小さい腐蝕保護を与える。ビニルシランの比較的高い濃度（約 10% よりも大）もまた、経済的理由のために並びにシランの縮合（貯蔵安定性を制限し得る）を回避するために避けられるべきである。また、高濃度のビニルシランを含有する処理溶液は、ある用途にとて弱すぎるかまたは脆すぎる厚い膜を生成し得る。

20

【0051】

処理溶液中のビス・シリルアミノシランの濃度について、やはりまた、広範囲の濃度が適合する。しかしながら、該溶液は容量により約 0.1% と約 5% の間一層好ましくは約 0.75% と約 3% の間に有することが好ましい。ビニルシラン対アミノシランの比率について、広範囲のシラン比率が用いられ得、そして本発明はいかなる特定の範囲のシラン比率にも限定されない。しかしながら、アミノシランの濃度はビニルシランの濃度とほぼ同じかまたは小さいことが好ましい。一層好ましくは、ビニルシラン対アミノシランの比率は、少なくとも約 1.5、更に一層好ましくは少なくとも約 4 である。ビニルシラン対アミノシランのより低い比率は処理溶液の安定性の改善を与えるが、腐蝕保護は減じられる。ビニルシラン対アミノシランのより高い比率は改善された腐蝕保護を与えるが、アミノシランにより与えられる溶液安定性の向上は減じられる。しかしながら、米国特許第 5,292,549 号の処理溶液へのビス・シリルアミノシランの少量の添加さえ該処理溶液により与えられる腐蝕保護を予期されないほど改善する、ということを出願人は見出した。それ故、まさに少量のビス・シリルアミノシランの添加は溶液安定性を認められ得るほどには改善し得ないが、腐蝕保護はそれでも向上される。かくして、シラン比率は、特定のニーズに合わせられ得る。

30

【0052】

ビニルおよびアミノシランの混合物は、シランの縮合が制限されるので貯蔵寿命を改善するところの予備混合された未加水分解形態にて使用者に提供することができる。このような混合物は、次いで、ここにおいて定められた処理溶液に仕上げられ得る。このような予備混合された未加水分解組成物は好ましくは実質的に水不含であるべきであるが、しかし 1 種またはそれ以上の有機溶媒（アルコールのような）を含み得る。予備混合された未加水分解組成物は、好ましくは、ビニルシラン対アミノシランの好ましい比率範囲を有するように与えられるべきであり、かくしてシラン比率の初めの調整操作なしに適切な溶媒系の添加によりすぐ使用できる処理溶液が作り上げられることを可能にする。該組成物はまた、pH 調整剤（酸またはアルカリ）、安定剤、顔料、乾燥剤、等のような他の成分を含み得る。

40

50

【 0 0 5 3 】

本発明において用いるのに適したあるシランの水中溶解性は限られ得るので、処理溶液は、隨意に、シランの溶解性を改善するために1種またはそれ以上の溶媒（アルコールのような）を含み得る。特に好ましい溶媒は、メタノール、エタノール、プロパノールおよびイソプロパノールを包含する。溶媒が添加される場合、用いられる溶媒の量は、用いられる特定のシランの溶解性に依存する。かくして、本発明の処理溶液は、5部の水ごとに約0から約9.5部のアルコール（容量による）を含有することができる。可能である場合はいつも有機溶媒の使用を制限または排除さえすることがしばしば望ましいので、該溶液は一層好ましくは特質上水性であり、それにより5部の水ごとに5部未満の有機溶媒（すなわち、溶媒より多い水）を有する。本発明の溶液は、いかなる有機溶媒も実質的に不含でさえあり得る。溶媒が用いられる場合、エタノールが好ましい。

10

【 0 0 5 4 】

処理方法それ自体は、非常に単純である。未加水分解シラン、水、溶媒（所望される場合）および少量の酸（pH調整が所望される場合）が、互いに一緒にされる。次いで、この溶液は、シランを加水分解するために室温にて攪拌される。加水分解は完了するのに数時間までかかり得、そしてその完了は水が透明になることにより明白に示される。

【 0 0 5 5 】

処理溶液を製造する一つの例示的方法において、アミノシランが最初に水中で加水分解され、そして酢酸がpHを約7未満に調整するために必要に応じて添加することができる。アミノシランの添加後、この処理溶液は、完全な（または実質的に完全な）加水分解を確実にするために約2.4時間混合される。その後、ビニルシランが、ビニルシランの完全な（または実質的に完全な）加水分解を確実にするために攪拌しながら、処理溶液に添加される。

20

【 0 0 5 6 】

本発明の溶液で被覆される金属表面は、本発明の処理溶液の適用に先立って、当業者に周知の技法により溶媒および/またはアルカリで清浄にすることができる。次いで、シラン溶液（上記に記載された態様にて製造された）が、たとえば該金属を該溶液中に浸漬すること（「すぎ」とも称される）により、該溶液を該金属の表面上に吹き付けることによりまたは該溶液を該金属表面上に刷毛塗りもしくは擦り付け塗りすることさえにより、該金属表面に適用される（すなわち、当該板がシラン溶液で被覆される）。当業者に周知の種々の他の適用技法もまた用いられ得る。好ましい浸漬適用法が用いられる場合、浸漬の持続時間は決定的でなく、何故ならそれは一般に生じる膜厚に有意的には影響を及ぼさないからである。どんな適用法が用いられようと、接触時間は金属の完全な被覆を確実にするのに十分であるべきである、ということが単に好ましい。たいていの適用法について、少なくとも約2秒一層好ましくは少なくとも約5秒の接触時間が、金属の完全な被覆を確実にするのに役立つ。

30

【 0 0 5 7 】

本発明の処理溶液で被覆した後、金属板は、室温にて風乾されまたは一層好ましくは加熱乾燥のためにオーブン中に置かれ得る。好ましい加熱乾燥条件は、約30秒と約60分の間の乾燥時間での約20と約200の間の温度（より高い温度はより短い乾燥時間を許容する）を包含する。一層好ましくは、加熱乾燥は、少なくとも約90の温度にて、シランコーティングを乾燥させるのに十分な時間遂行される。加熱乾燥は満足な結果を達成するのに必須ではないが、それは乾燥時間を減じ、それにより乾燥中の白錆の形成の可能性を減じる。乾燥されると、処理された金属は、最終使用者に出荷されまたは後での使用のために貯蔵することができる。

40

【 0 0 5 8 】

本発明のコーティングは、出荷中および貯蔵中の両方において有意的耐腐蝕性を与える。ビニルシランおよびアミノシランは金属上において緻密な架橋ポリマーコーティングを形成すること、並びにアミノシランはそれ自体とのみならず、ビニルシランとも架橋することが信じられる。その結果は、所望の耐腐蝕性を与えるところの、ビニルシランおよびア

50

ミノシランを含むコーティングである。加えておよびまさに有意であるように、このコーティングは、塗装または他のポリマーコーティングの適用に先立って除去される必要はない。たとえば、自動車製造者のような最終使用者は、追加的処理（クロム酸塩の適用のような）なしに、シランコーティングの上に直接的にペイントを適用し得る。本発明のシランコーティングは、ペイント付着性の驚くほど高い度合いを与えるのみならず、基体金属の一部が大気に暴露される場合でさえ離層および下塗り腐蝕も防止する。しかしながら、金属の被覆される表面は、ペイントまたは他のポリマーコーティングの適用に先立って清浄にされるべきである。適当なポリマーコーティングは、種々のタイプのペイント、接着剤（自動車用エポキシ接着剤のような）および過酸化物加硫ゴム（たとえば、過酸化物加硫された天然、NBR、SBR、ニトリルまたはシリコーンゴム）を包含する。適当なペイントは、ポリエステル、ポリウレタンおよびエポキシ系ペイントを包含する。プラスチックコーティングもまた適合し、しかしてアクリル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート、ポリアミド、エポキシ、フェノール、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、およびアセタールプラスチックを包含する。かくして、本発明のコーティングは腐蝕を防止するのみならず、それらはまた他のポリマー層に対する下塗り剤および/または接着剤コーティングとして用いられ得る。

【0059】

下記の例は、本発明の方法を用いることにより得られたかつ予期されない結果のいくつかを例証する。

【0060】

実施例

下記の表に記載された種々のシラン溶液を、指摘されたシランを水、溶媒（指摘されている場合）および酢酸（指摘されたpHを溶液の製造中与えるために必要とされる場合）と混合することにより製造した。次いで、溶融亜鉛メッキ鋼板（「HDG」）のパネルを溶媒で清浄にし、アルカリで清浄にし、水ですすぎ、処理溶液中におおよそ1分間浸漬し、そして次いで120にて約5分間風乾した。

【0061】

貯蔵および出荷中HDGにより遭遇される条件をシミュレートするために、処理されたHDGパネルを、次いで「積重ね試験」および「塩水噴霧試験」に付した。積重ね試験において、3枚の被覆パネルを水で濡らし、互いに積み重ねて固定し、そして次いで37.8 (100°F)および100%RHにおける湿度調節室中に置いた。パネルの合わせ面（すなわち、別のパネルと接触している表面）を白錆の存在について毎日監視し、そして毎日水で再び濡らした。塩水噴霧試験は、ASTM-B117からなっていた。次の結果が観察された（未処理（アルカリで清浄にされたのみ）パネル並びに標準的なリン酸塩化成被覆およびクロム酸塩すすぎで処理されたパネルについての結果を含む）。

【0062】

【表1】

10

20

30

例	シラン	溶媒 (水に加えて)	処理溶液 のpH	14日間の積重ね 試験後白錆で覆 われた範囲	24時間の塩水噴 霧試験後白錆で 覆われた範囲
比較1	未処理	—	—	>10%	>10%
比較2	クロム酸塩化	—	—	<10%	<10%
比較3	5%VS	なし	4	>10%	>10%
比較4	5%MS	なし	4	>10%	>10%
比較5	5%BTSE	30% エタノール	6	>10%	>10%
比較6	3%A-1170	なし	6	>10%	>10%
比較7	4%BTSE+ 2%VS	24% エタノール	3	>10%	>10%
比較8	2%BTSE+ 3%MS	12% エタノール	6	>10%	>10%

10

20

【0063】

【表2】

例	シラン	溶媒 (水に加えて)	処理溶液 のpH	14日間の積重ね 試験後白錆で覆 われた範囲	24時間の塩水噴 霧試験後白錆で 覆われた範囲	
1	3%VS+ 2%A-1170 (1.5 : 1)	なし	4.5~5.0	35.0	<10%	10
2	4%VS+ 2%A-1170 (2 : 1)	なし	4.5~5.0	25.0	<10%	
3	3.7%VS+ 1.2%A-1170 (3 : 1)	なし	4.5~5.0	13.5	<10%	
4	4%VS+ 1%A-1170 (4 : 1)	なし	4.5~5.0	6.3	<10%	
5	4.2%VS+ 0.8%A-1170 (5 : 1)	なし	4.5~5.0	3.3	<10%	20
6	4.3%VS+ 0.7%A-1170 (6 : 1)	なし	4.5~5.0	2.5	<10%	
7	4.4%VS+ 0.6%A-1170 (7 : 1)	なし	4.5~5.0	2.1	<5%	

30

【 0 0 6 4 】

【表3】

例	シラン	溶媒 (水に加えて)	処理溶液 のpH	14日間の積重ね 試験後白錆で覆 われた範囲	24時間の塩水噴 霧試験後白錆で 覆われた範囲	
8	4.44%VS+ 0.56%A-1170 (8 : 1)	なし	4.5~5.0	1.7	<5%	40
9	4.5%VS+ 0.5%A-1170 (9 : 1)	なし	4.5~5.0	0.8	<5%	

V S = ビニルトリメトキシシラン

50

M S = メチルトリメトキシシラン

B T S E = 1 , 2 - ビス - (トリエトキシシリル) エタン

A - 1 1 7 0 = ビス - (トリメトキシシリルプロピル) アミン

【 0 0 6 5 】

溶液安定性は、目視観察により監視された。溶液のいかなる濁りまたはゲル化も、シランが縮合しつつありそしてそれ故シラン溶液の有効性が下落されることの指摘である。 5 % V S を含むシラン溶液（上記の第 1 表に記載されているような）は、溶液の製造後 3 日以内にゲル化を示した。対照的に、4 % V S および 1 % A - 1 1 7 0 を含む溶液は、溶液が製造された後 2 週間ゲル化または濁りを何ら示さず、それによりビス - シリルアミノシランの添加が溶液安定性を有意的に改善する一方、腐蝕保護も改善することを指摘する。ビニルシラン対ビス - シリルアミノシランのより高い比率は腐蝕保護を更に改善するが、溶液安定性の改善は減じられることを出願人は見出した。かくして、たとえば、改善された溶液安定性は、本発明のシラン溶液が該溶液が最初に製造された後数日間（または更に一層長く）用いられることを可能にする。

【 0 0 6 6 】

好みしい具体的態様の以上の記載は、可能である本発明における変型を決して網羅しておらず、そして例示および説明の目的のためにのみ与えられている。以上の記載の教示に照らして本発明の範囲から逸脱することなく、数多くの改変および変型が当業者に明らかであろう。たとえば、ペイント以外の種々のタイプのポリマーコーティングが、本発明のシランコーティングの上に適用することができる。加えて、ビニルトリメトキシシランおよびビス - (トリメトキシシリルプロピル) アミンは、用いられ得る例示的シランにすぎない。かくして、本発明の範囲はこれに添付された請求の範囲により定められる、ということが意図されている。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 3 C 22/05 (2006.01) C 2 3 C 22/05

(72)発明者 ユアン, ウェイ
アメリカ合衆国, イリノイ 60062-7321, ノースブルック, サレム ウォーク 363
8, アパートメント #エ-1

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 国際公開第99/020705 (WO, A1)
米国特許第05759629 (US, A)
国際公開第99/014399 (WO, A1)
国際公開第98/030735 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 22/00 ~ 22/86	
C23C 24/00 ~ 30/00	
B05D 1/00 ~ 7/26	
B29D 9/00	B32B 1/00 ~ 35/00
C09D 1/00 ~ 10/00	C09D101/00 ~ 201/10
C09D 183/07, 183/08	